

(54) WATER-BASE COATING COMPOSITION

(11) 59-64675 (A) (43) 12.4.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-174892 (22) 4.10.1982
 (71) NIPPON PAINT K.K. (72) TERUAKI KUWAJIMA(3)
 (51) Int. Cl³. C09D5/02, C08F299/04, C09D3/68

PURPOSE: To provide a water-base coating compsn. excellent in workability and storage stability, capable of yielding films with good flatness and gloss, by incorporating a water-base resin with a water-insoluble resin of a particular article property.

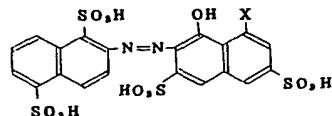
CONSTITUTION: Water-insoluble resin particles comprising acrylic or vinyl (co-) polymers with an average particle size of 0.01~6μ, yielded by polymn. of α,β-ethylenically unsatd. compds. are used. Water-base resins selected from acrylic-modified alkyd resins and acrylic-modified polyester resins are mixed with said water-insoluble resin particles in a proportion of 99:1~15:85 (wt. ratio in solid) and, if necessary, crosslinkers, pigments, surface regulators having an m.p. of about 80~180°C, etc. are added to the mixture, yielding a water-base coating compsn.

(54) MAGENTA INK FOR INK JET PRINTER

(11) 59-64677 (A) (43) 12.4.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-173970 (22) 5.10.1982
 (71) DAINIPPON INK KAGAKU KOGYO K.K. (72) ISAO TABAYASHI(2)
 (51) Int. Cl³. C09D11/00

PURPOSE: To provide the titled magenta ink excellent in color reproducibility, soln. stability, and resistance to light, well suited for process color, containing a water-soluble dye comprising water, a wetting agent, and a particular dye or its water-soluble salts, as a principal component.

CONSTITUTION: In an ink compsn. for ink jet printers contg. water, a wetting agent, and a water-soluble dye as a principal component, dyes of formula (wherein X is an optionally substd. amino group) or water-soluble salts thereof are used as a water-soluble dye. Preferable substd. amino groups of said formula include N-monosubstd. amino groups of -NHR (wherein R is 6C or lower alkyl, alkylene, phenyl, subst. phenyl, ureido), N,N-disubstd. amino groups of -NRR' (wherein R, R' are 6C or lower alkyl, subst. alkyl), etc.



(54) INK FOR INK JET RECORDING

(11) 59-64678 (A) (43) 12.4.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-174416 (22) 4.10.1982
 (71) NIPPON DENSHIN DENWA KOSHA (72) SHIGEO SUGIHARA(2)
 (51) Int. Cl³. C09D11/00, B41J3/04

PURPOSE: To provide an ink for ink jet recording enabling stable recording and highly precise printing, by dissolving an oil-soluble dye in an aromatic or aliphatic solvent having a high b.p. to bring about a particular viscosity, surface tension, conductivity, and specific gravity.

CONSTITUTION: An ink is yielded by dissolving an oil-soluble dye in a high-boiling aromatic or aliphatic solvent, or a mixture thereof to bring about a viscosity of 8cP or below; a surface tension of 25dyne/cm or lower; a conductivity of (1/10¹⁰~1/10⁹Ω·cm); and a specific gravity of 1.5 or less. High-boiling aromatic or aliphatic solvents to be applied include phthalate esters, succinate esters, naphthalene derivatives, ethylene glycol ethers, diethylene glycols, phosphate esters, fatty acids, etc.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭59-64678

⑫ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和59年(1984)4月12日
 C 09 D 11/00 101 6770-4J
 B 41 J 3/04 102 7231-2C 発明の数 1
 発査請求 未請求

(全 5 頁)

④ インクジェット記録用インク

② 特願 昭57-174416

② 出願 昭57(1982)10月4日

⑦ 発明者 杉原茂雄

茨城県那珂郡東海村大字白方字
 白根162番地日本電信電話公社
 茨城電気通信研究所内

⑦ 発明者 志和新一

茨城県那珂郡東海村大字白方字

白根162番地日本電信電話公社
 茨城電気通信研究所内

⑥ 発明者 菅原駿吾

茨城県那珂郡東海村大字白方字
 白根162番地日本電信電話公社
 茨城電気通信研究所内

⑦ 出願人 日本電信電話公社

⑦ 代理人 弁理士 鈴江武彦

明細書

1. 発明の名称

インクジェット記録用インク

2. 特許請求の範囲

(1) 偏向電極を有さない静電加速形インクジェット記録装置に用いられるインクジェット記録用インクにおいて、油溶性染料を高沸点芳香族溶剤または高沸点脂肪族溶剤またはこれらの混合溶剤に溶解させることによって得られ、粘度が 8 cP 以下、表面張力が 25 dyne/cm 以下、導電率 $10^{-10} \sim 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の範囲、および比重が 1.5 以下の物性を有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

(2) 高沸点芳香族溶剤または高沸点脂肪族溶剤として、フタル酸エステル類、コハク酸エステル類、ナフタレン誘導体類、エチレンクリコールエーテル類、ジエチレンクリコールエーテル類、リン酸エステル類、脂肪酸類のうち少なくとも 1 種以上を用いることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載のインクジェット記録用

インク。

3. 発明の詳細な説明

[発明の技術分野]

本発明は静電加速形インクジェット記録用インクに関するものである。更に詳しくは例えば、昭和 55 年度画像電子学会予稿集第 7、1 ~ 4 頁(一之瀬、清水、大庭「電子平面走査形インクジェット記録方式の提案」)に示されるような電子平面走査形インクジェット記録装置に用いられ、安定した記録と高精細な印字を可能にするインクジェット記録用インクに関するものである。

[発明の技術的背景とその問題点]

現在、インクジェット記録装置におけるインク滴発生方式には、静電加速形、加圧振動形、加圧噴出形、圧力パルス形等の方式があるが、これらはいずれも微細なインク噴出口(ノズル)を有し、必要な記録を行うためにノズルを機械的に移動し、かつ噴出したインクを偏向電極によって偏向させる等、機械的に複雑なものにな

らざるを得ず、かつまた印字速度も十分速くできない等の欠点があった。さらに微細なノズルからインクが噴出するため、インク中の析出性不純物、懸濁微粉末、さらには外気中から混入する粉塵やインク自身の乾燥固化等によってノズル目詰りを起こしやすい等の欠点があった。またこれらに使用されるインクには上記の欠点を補うため種々の成分を配合してあるが装置に起因するすべての問題を解決するには至っていない。たとえばインクの導電率を適正値に合わせるため、水性インクでは種々の無機塩を、油性インクでは無機塩とそれを溶解するための低級アルコールを添加する方法が取られているが、無機塩は装置の金属部分を腐食し、低級アルコールは低沸点のため揮発しやすく、物性値を変動させたり、乾燥してノズル目詰りを生じさせる原因となる等の欠点があった。

【発明の目的】

本発明はこれらの欠点を解決し、ノズル目詰りがなく、記録安定性に優れたインクを提供す

るため、油溶性染料と高沸点有機溶剤を用いて適正な物性値を有するインクを発明するに至ったもので、以下これにつき詳細に説明する。

【発明の実施例】

インクの物性値については、これが適正な範囲内に入っていない場合はインク噴出条件を満足しないため、全くインクが噴出しないか安定した記録をすることができない。

発明者らは油溶性染料と後述する高沸点有機溶剤を用いて、次の物性値を有するインクを作った。

粘度	0.8～3.0 cP
表面張力	17.0～45.9 dyne/cm
導電率	$1.1 \times 10^{-12} \sim 5.4 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
比重	0.77～2.95

なお、これらの物性値の1つを変化させた時、他の3つの物性値は適当な値で一定になるようにした。例えば、粘度を上記のように変化させたとき、表面張力は33.0～33.6 dyne/cm、導電率は $4.6 \times 10^{-8} \sim 5.5 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、比重は

0.97～0.99であった。また、これらの物性値は高い染料溶解性、高沸点低揮発性、低臭気低毒性を満足する溶剤を用いた場合に実現できた数値である。本発明に係るインクはインクジェット記録装置に偏向電極を有しないので、特公昭57-1577号公報に記載されているような高い導電性を持つ必要はなく、また特開昭49-50935号公報に述べられているより厳密な表面張力を必要とする。上記のようにして調製したインクを用いて平面走査形インクジェットプリンタで次のような記録実験を行った。

実験例1

粘度が0.8～3.0 cPのインクを用いて記録実験を行ったところ、第1図に示すように粘度が小さいほどインクの飛翔距離が伸び、それは特に8 cP以下で顕著であった。またパルス電圧を印加してからインクが記録紙に到達するまでの時間は2.5 cPのインクで1.2 msであったのに對し、2.5 cPのインクでは0.5 msと短くなつた。この実験からインクの粘度は8 cP以下が望まし

いことが明らかになった。

実験例2

表面張力が17.0～45.9 dyne/cmのインクを用いて記録実験を行ったところ第2図に示すように表面張力が小さいほどインクの飛翔距離が伸び、それは特に25 dyne/cm以下で顕著であった。またパルス電圧を印加してからインクが記録紙に到達するまでの時間は30 dyne/cmのインクで1.1 msであったのに對し、20 dyne/cmのインクでは0.7 msと短くなつた。この実験からインクの表面張力は25 dyne/cm以下が望ましいことが明らかになった。

実験例3

導電率が $1.1 \times 10^{-12} \sim 5.4 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ のインクを用いて記録実験を行ったところ、 $1.1 \times 10^{-12} \sim 1.7 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の導電率のインクは全く噴出しないか、極めて不安定な噴出であった。 $10^{-10} \sim 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の導電率のインクは安定に噴出した。

特開昭59-64678 (3)

実験例 4

比重が0.77～2.95のインクを用いて記録実験を行ったところ、1.5以上の比重のインクはインク噴出口からインクがしみ出し、不安定な噴出しか観察されなかった。1.5以下の比重のインクは安定に噴出した。

以上の各実験例より平面走査形インクジェット記録装置用インクは、粘度8cP以下、表面張力2.5 dyne/cm以下、導電率 $10^{-10} \sim 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ 、比重1.5以下の値を持つことが必要であることが明らかになった。ただしジェットインクはこれらの値をすべて同時に満足しなければならない。

次に以上の物性値を有するインクを調整するために油溶性染料と有機溶剤を選定した。染料としては色調、溶解性、耐光性に優れていることが必要であり、一般には石油成分や有機溶剤に溶解する染料の中から選択できる。有機溶剤としては、染料溶解力、高沸点低揮発性、低臭気、低毒性が選定基準になる。特に溶剤の沸点、

低揮発性は重要である。溶剤の沸点が低く揮発性であると、インクから溶剤成分が蒸発するために組成が変化し、その結果物性値が変動して記録が不安定になったり、高粘度物、析出物が生じて噴射方向が曲がったり、インク噴出口を閉塞させる可能性がある。このために適当な溶剤としてはフタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジアツル等のフタル酸エステル類、コハク酸ジエチル、コハク酸ジイソプロピル、コハク酸ジブチル等のコハク酸エステル類、1-メトキシナフタレン、1-メチルナフタレン、イソプロピルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン、1-クロルナフタレン等のナフタレン誘導体類、エチレンクリコールモノエチルエーテル、エチレンクリコールモノブチルエーテル、エチレンクリコールモノエチルアセテート、エチレンクリコールジエチルエーテル等のエチレンクリコールエーテル類、ジエチレンクリコールモノメチルエーテル、ジエチレンクリコールジエチルエーテル、ジエチレンクリコールアセ

テート等のジエチレンクリコールエーテル類、リン酸トリエチル、リン酸トリ-ローブチル、リン酸トリフレジル等のリン酸エステル類、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等の脂肪酸類が挙げられる。また、このほか粘度、導電率、比重を調整するためにひまし油、あまに油、ツエーテル油などの高粘度油、アニソール、ニトロベンゼン、クロルベンゼン、メンチレン、吉草酸イソアミル等の低粘度溶剤、ベンジルアルコール、フルフラール、ジメチルホルムアミド等の高導電度有機溶剤、あるいはテトラクロルエタン、テトラクロルエチレン、テトラブロムエタン、ヨウ化メチレン等の高比重有機溶剤を適宜加えても良い。また表面張力を調整するためには各種の界面活性剤を加えると良く、特に、エフトップ EF351, EF352, EF126, EF122A (東北肥料) やアデカフロール FK1002, FK1005, FK1006 (旭化成)、フローラード RC134, FC430, FC431 (住友 3M) 等のフッ素系界面活性剤、トーレシリコン SH3746, SH3748, SH28PA (トーレシ

リコーン) 等のシリコーン系界面活性剤が適している。

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例 1

油溶性染料	6 重量部
オレイン酸	8 重量部
テトラリン	8.0 重量部
クロルベンゼン	1.0 重量部

上記の成分をよく攪拌してインクを調整した。インクの物性値は粘度2.8cP、表面張力2.3.5 dyne/cm、導電率 $1.2 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ 、比重0.98であった。このインクを用いて記録実験を行ったところ、インクは安定に噴出し、パルス応答性も良かった。

実施例 2

油溶性染料	2 重量部
コハク酸ジエチル	9.8 重量部
アデカフロール FK1006	0.6 重量部

上記の成分をよく攪拌してインクを調製した。

インクの物性値は粘度 4.6 cP、表面張力 18.7 dyne/cm、導電率 $1.6 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、比重 1.04 であった。このインクを用いて記録実験を行ったところ、インクは安定に噴出し、パルス応答性も良かった。

実施例 3

油溶性染料	2 重量部
エチレングリコールモノエチルエーテル	50 重量部
メシチレン	50 重量部

上記の成分をよく搅拌してインクを調製した。インクの物性値は粘度 1.29 cP、表面張力 24.5 dyne/cm、導電率 $4.5 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、比重 0.89 であった。このインクを用いて記録実験を行ったところ、インクは安定に噴出し、パルス応答性も良かった。

実施例 4

油溶性染料	2 重量部
フタル酸ジエチル	40 重量部
コハク酸ジエチル	40 重量部

実施例 6

油溶性染料	8 重量部
KMC 210	80 重量部
ジエチレングリコールジエチルエーテル	20 重量部

上記の成分をよく搅拌してインクを調製した。インクの物性値は、粘度 7.7 cP、表面張力 23.9 dyne/cm、導電率 $6.5 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、比重 0.96 であった。このインクを用いて記録実験を行ったところ、インクは安定に噴出し、パルス応答性も良かった。

実施例 7

油溶性染料	5 重量部
リン酸トリエチル	50 重量部
リン酸トリ- <i>n</i> -ブチル	50 重量部
上記の成分をよく搅拌してインクを調製した。	
インクの物性値は、粘度 4.1 cP、表面張力 24.0 dyne/cm、導電率 $8.8 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、比重 1.04 であった。このインクを用いて記録実験を行ったところ、インクは安定に噴出し、パルス応答性も良かった。	

テトラリン

エフトップ EF126

20 重量部

0.5 重量部

上記の成分を良く搅拌してインクを調製した。

インクの物性値は粘度 5.7 cP、表面張力 23.7 dyne/cm、導電率 $1.1 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、比重 1.06 であった。このインクを用いて記録実験を行ったところ、インクは安定に噴出し、パルス応答性も良かった。

実施例 5

油溶性染料	2 重量部
KMC 113	50 重量部
テトラリン	40 重量部
エチレングリコールモノエチルエーテル	10 重量部

上記の成分を良く搅拌してインク調整した。インクの物性値は粘度 7.9 cP、表面張力 24.4 dyne/cm、導電率 $8.4 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、比重 0.97 であった。このインクを用いて記録実験を行ったところインクは安定に噴出し、パルス応答性も良かった。

以上の実施例の優れた結果をより明らかにするため、物性値が適正でないインクを用いた場合の記録実験結果を比較例として以下に示す。

比較例 1

油溶性染料	2 重量部
イソプロピルテトラリン	50 重量部
イソプロピルナフタレン	40 重量部
ひまし油	10 重量部

上記の成分を良く搅拌してインク調製した。インクの物性値は、粘度 25.5 cP、表面張力 29.4 dyne/cm、導電率 $4.6 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 比重 0.97 であった。このインクを用いて記録実験を行ったところインクの噴出は不安定で、250 Hz 以下のパルスにしか応答しなかった。

比較例 2

油溶性染料	2 重量部
0-ニトロアニソール	100 重量部
上記の成分を良く搅拌してインクを調整した。	
インクの物性値は、粘度 6.1 cP、表面張力 45.9 dyne/cm、導電率 $1.2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、比重	

1.25であった。このインクを用いて記録実験を行ったところ、インクの噴出は不安定で、300Hz以下のパルスにしか応答しなかった。

比較例3

油溶性染料	1 重量部
メチレン	9.0 重量部
オレイン酸	1.0 重量部

上記の成分を良く搅拌してインクを調整した。インクの物性値は粘度 1.05 cP、表面張力 28.0 dyne/cm、導電率 $1.1 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、比重 0.87 であった。このインクを用いて記録実験を行ったところ、インクは全く噴出しなかった。

比較例4

油溶性染料	1 重量部
テトラブロムエタン	1.00 重量部
上記の成分を良く搅拌してインクを調整した。	
インクの物性値は粘度 1.12 cP、表面張力 47.8 dyne/cm、導電率 $6.2 \times 10^{-8} \Omega^{-1}$ 、比重 2.95 であった。このインクを用いて記録実験を行ったところ、インクの噴出は不安定で 300Hz以下のパル	

スにしか応答しなかった。

【発明の効果】

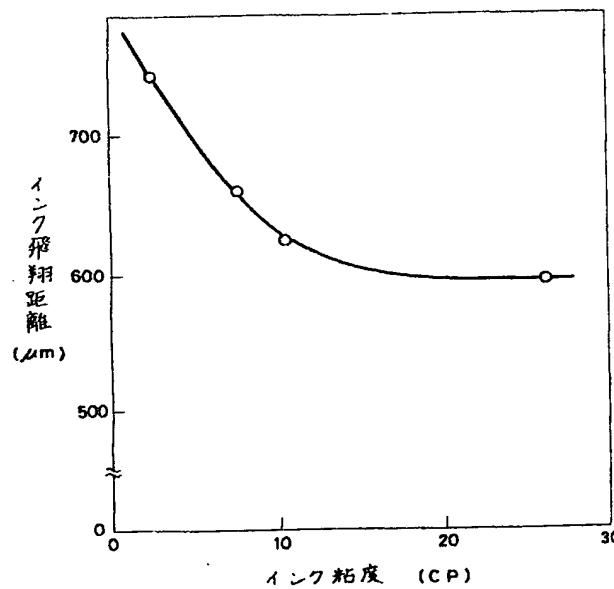
以上説明したようにインク物性値が粘度 8 cP 以下、表面張力 25 dyne/cm 以下、導電率 $10^{-10} \sim 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、比重 1.5 以下のインクは偏向電極を持たない電子平面走査形インクジェット記録装置に使用した場合、すぐれた記録安定性と良好なパルス応答性を示す。またこのインクを油溶性染料と高沸点芳香族溶剤または高沸点脂肪族溶剤を用いて調整すればインク物性値の変動が少いため記録安定性に優れ、かつインク噴出口の目詰りも無い等の利点がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る実験結果を示すもので、インク粘度に対するインク飛翔距離の関係を示す特性図、第2図は同じく本発明に係る他の実験結果を示すもので、インク表面張力に対するインク飛翔距離の関係を示す特性図である。

出願人代理人弁理士 錦江 武彦

第1図



第2図

